

Abstract of Japanese Unexamined Patent Publication

Japanese Unexamined

Patent Publication Number: 62-134257

Date of Publication of

Application: June 17, 1987

Patent Application Number: JP60-274481

Date of filing: December 6, 1985

Applicant: SOMAR MFG Co. LTD.

Title of Invention: Valve Seat for Lead Valve

Int. CL: B32B 27/12

C08L 63/00

F02B 25/20

Abstract

A valve sheet for a lead valve being composed of a hardened resin which is made from (A) a thermosetting epoxy resin composition containing 5-50 wt.% (based on the total composition) butadiene-acrylonitrile copolymer having carboxylic end groups, and (B) a reinforcing fiber. Epoxy resin is e.g. glycidylamine, novolak, bisphenol A type, etc. Butadiene-acrylonitrile copolymer is obtained by co-polymerisation of butadiene with acrylonitrile in tertiary butanol in the presence of azodicyanovaleic acid. This valve is used for lead valves of IC engines at the suction side.

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-134257

| | | | |
|--------------|-------|---------|-----------------------|
| ⑫ Int. Cl. 4 | 識別記号 | 厅内整理番号 | ⑬ 公開 昭和62年(1987)6月17日 |
| B 32 B 27/12 | | 7112-4F | |
| C 08 L 63/00 | N J Q | 6561-4J | |
| F 02 B 25/20 | | 7616-3G | 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁) |

⑭ 発明の名称 リードバルブ用弁板

⑮ 特願 昭60-274431
 ⑯ 出願 昭60(1985)12月6日

⑰ 発明者 西 好 次 八潮市大字八条1567番地 八潮団地22号棟202号室
 ⑱ 発明者 金子 昭二 越谷市蒲生3丁目15番地46号
 ⑲ 発明者 中村 昌視 我孫子市つくし野2丁目3番29号
 ⑳ 出願人 ソマール株式会社 東京都中央区銀座4丁目11番2号
 ㉑ 代理人 弁理士 阿形 明

明細書

1. 発明の名称 リードバルブ用弁板

2. 特許請求の範囲

1. (a)両末端にカルボキシル基を有するブタジエニアクリロニトリル共重合体を組成物全量当り5~50重量%含有する熱硬化性エポキシ樹脂組成物と、(b)強化用繊維との熱硬化成形体から成るリードバルブ用弁板。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は内燃機関などの吸気制御に使用するリードバルブ用の改良された弁板に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、エンジンの高速運転における追従性を損うことなく、使用耐久性の改良された繊維強化プラスチック製リードバルブ用弁板に関するものである。

従来の技術

2サイクルエンジンなどの内燃機関には通常吸

気制御用のリードバルブが設けられており、このリードバルブに用いられる弁板は、エンジンの性能を向上させるためには、高い固有振動数を有することが必要である。

従来、前記リードバルブ用弁板として、金属製弁板が用いられていたが、このものは、厚みを増して固有振動数を高めようとすると、開弁抵抗も増加して、リードバルブが開きにくくなるなど、追従性が悪くなるという欠点があつた。これに対し、繊維強化プラスチック製弁板は、前記金属製弁板に比べて、同厚み、同サイズの場合、比弾性率(弾性率/比重)が大きくて、エンジンの高速運転における追従性がよいという特徴を有することから、近年該金属製弁板に変わって広く用いられている。この繊維強化プラスチック製リードバルブ用弁板としては、例えば補強用繊維を一方向に配列させ、これにプラスチックを含浸させたシートと、該繊維によるクロス織にプラスチックを含浸させた布織シートとを一体化した複合材から成るもののが知られている(実開昭57-63162)

号公報)。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、これまでの繊維強化プラスチック製リードバルブ用弁板においては、プレス加工や打抜きあるいは切削加工時に、繊維とプラスチック間に微小な不完全接着部や剥離部が生じやすく、運転中にこの不完全接着部や剥離部からさらに亀裂や剥離が進行して破損を生じ、また、たとえプレス加工や打抜きあるいは切削加工時に該不完全接着部や剥離部が生じなくても、長期間運転すると、亀裂や内部層間の剥離を生じて破損するなど、耐久性に問題があつた。

したがつて、より長期間にわたつて使用しうる耐久性の優れた繊維強化プラスチック製リードバルブ用弁板の開発が望まれていた。

本発明の目的はこのような要望にこたえ、エンジンの高速運転における追従性を損うことなく、使用耐久性の改良された繊維強化プラスチック製リードバルブ用弁板を提供することにある。

エポキシ樹脂、ウレタン変性ビスフェノールA系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などが用いられるが、特にグリシジルアミン系エポキシ樹脂、ノボラック系エポキシ樹脂及びビスフェノールA系エポキシ樹脂が好適である。これらのエポキシ樹脂はそれ単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

(a)成分の両末端にカルボキシル基を有するブタジエンーアクリロニトリル共重合体は、通常アクリロニトリル単位15～30重量%及びカルボキシル基2～3重量%を含有し、かつ27℃の温度における粘度が100,000～700,000 cpsの範囲にあるものが用いられる。このようなものとしては、例えばハイカーレ CTBN 1300×8、同 CTBN 1300×9、同 CTBN 1300×13、同 CTBN 1300×15（いずれも商品名でザ・ピー・エフ・グッドリントケミカル社製）などが市販されている。

この両末端にカルボキシル基を有するブタジエンーアクリロニトリル共重合体は、例えば特公昭43-28474号公報に記載されている方法に従い、

問題点を解決するための手段

本発明者らは銳意研究を重ねた結果、特定の共重合体を所定量含有する硬化性エポキシ樹脂組成物と強化用繊維との熱硬化成形体から成るもののが前記目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、(a)両末端にカルボキシル基を有するブタジエンーアクリロニトリル共重合体を組成物全量当り5～50重量%含有する硬化性エポキシ樹脂組成物と、(b)強化用繊維との熱硬化成形体から成るリードバルブ用弁板である。

本発明のリードバルブ用弁板に(a)成分として用いられる硬化性エポキシ樹脂組成物は(1)エポキシ樹脂、(2)両末端にカルボキシル基を有するブタジエンーアクリロニトリル共重合体及び(3)硬化剤を含有し、かつ(b)成分の含有量が該組成物に対し5～50重量%の範囲にあるものである。

前記(1)成分のエポキシ樹脂については特に制限はなく、通常グリシジルアミン系エポキシ樹脂、ノボラック系エポキシ樹脂、ビスフェノールA系

第三ブタノール中、アゾジシアノ吉草酸の存在下でブタジエンとアクリロニトリルを共重合させることによつて製造することができる。

本発明においては、前記の両末端にカルボキシル基を有するブタジエンーアクリロニトリル共重合体は、硬化性エポキシ樹脂組成物中に5～50重量%好ましくは10～40重量%の割合で含有せることが必要である。この量が5重量%未満では耐久性に劣り、一方50重量%を超えるとエンジン効率が低くなる。

また、(3)成分の硬化剤については、エポキシ樹脂硬化用のものであれば特に制限はなく、例えば公知のアミン系、酸無水物系、フェノール系、アミド系、イミダゾール系、BF₃、アミンコンプレックス系などの硬化剤が用いられるこれらの中は通常単独で用いてもよいが、所望の硬化時間で硬化させるために、硬化促進剤として、例えばイミダゾール系、BF₃、アミンコンプレックス系、第三級アミン系のものやジシアンジアミドなどと併用してもよい。

これらの(1)成分、(2)成分及び(3)成分を用いて(1)成分のエポキシ樹脂組成物を製造する好適な方法の1例について説明すると、まず(2)成分のカルボキシル基に対して、(1)成分のエポキシ基が2当量以上となるように(1)成分の一部と(2)成分とを反応させ、次いでこの反応物に残りの(1)成分と(3)成分とを配合することによつて、該エポキシ樹脂組成物が得られる。

本発明のリードバルブ用弁板において(2)成分として用いる強化用纖維としては、炭素繊維、ポロン繊維、ガラス繊維などの無機繊維や、アラミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維などの有機繊維が挙げられるが、これらの中で特に炭素繊維が好適である。

次に、本発明のリードバルブ用弁板の好適な製造方法の1例について説明すると、まず前記のようにして硬化性エポキシ樹脂組成物を調製したのち、これを例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブなどの溶剤に溶かして溶液状となし、次いでこの溶液を前記強化纖維に含浸させ、

体積%の範囲で選ばれる。

このようにして得られた弁板は、例えば2サイクルガソリンエンジンなどのリードバルブに取付け使用される。

発明の効果

本発明のリードバルブ用弁板は纖維強化プラスチックから成るものであつて、マトリックス樹脂として両末端にカルボキシル基を有するブタジエニアクリロニトリル共重合体を特定量含有する硬化性エポキシ樹脂組成物を用いているので、該組成物と強化用纖維との間の親和性や接着性が優れていて、エンジンの高速運転における追従性を損うことなく、使用耐久性が従来品に比べて改良された実用的価値の高いものである。また、弁板作成工程における打抜きあるいは切削加工時に、微小な亀裂が打抜きあるいは切削部に発生しにくく、このことも該弁板の使用耐久性の改良に寄与している。

実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

80～130℃の温度で乾燥、半硬化してプリプレグシートを作成したのち、このプリプレグシートを重ね合わせプレスで加圧し、120～150℃の温度で加热硬化させて厚さ0.3mm程度の積層板とし、次に該積層板を切削加工により、所望形状の弁板、例えば第1図に示すような形状のリードバルブ用弁板を作成する。

前記プリプレグシートを作成する際の強化用纖維の形態としては、一方向にシート状に配列させたもの、平織織物、朱子織織物、不織布などがあるが、本発明においては、一方向にシート状に配列させたものから成るプリプレグシートと、平織織物、朱子織織物、不織布などから成るプリプレグシートとを組み合わせて積層板を作成するのが好ましい。なお、一方向にシート状に纖維を配列させたものを用いる場合、第1図に示すA-A方向に纖維が配向されるように配置するのが望ましい。

また、プリプレグシート中の強化用纖維の含有量は通常40～70体積%，好ましくは50～65

実施例1

ビスフェノールA系エポキシ樹脂エピコート828(油化シエルエポキシ社製)7.5重量部、同エピコート1001(油化シエルエポキシ社製)10重量部、ノマラツク系エポキシ樹脂エピコート154(油化シエルエポキシ社製)1.0重量部、カルボキシル当量約1500のハイカーホーリーCTBN1300×9(ザ・ピー・エフ・グッドリッヂケミカル社製)1.2重量部とエポキシ当量約190のエピコート828.5重量部との反応物及び2-エチル-3-シアノエチル-4-メチルイミダゾール5重量部をメチルエチルケトンに溶解し、両末端にカルボキシル基を有するブタジエニアクリロニトリル共重合体1.0重量%を含有する硬化性エポキシ樹脂組成物の4.0重量%溶液を調製した。次いで、この溶液を一方向に配列した炭素繊維シートに含浸させたのち、120℃で乾燥、半硬化して樹脂分45体積%，厚み0.1mmのプリプレグシートを作成した。また、炭素繊維の平織織物を用い、前記と同じにして樹脂分4.5体積%，厚み0.1mmのプリ

レグシート2枚を作成した。

次いで、第2図に示すように2枚の炭素繊維平成織物プリプレグシートの間に炭素繊維を一方向に配列したプリプレグシートを介在させて3層とし、130℃で加圧加熱硬化して、厚み0.28mmの積層板を作成したのち、この積層板を切削して、第1図に示すようなりードバルブ用弁板を作成した。この弁板の端面を拡大鏡にて観察したが亀裂は認められなかつた。

次に、このようにして得られた弁板の実装テストを以下に示すようにして行つた。

2サイクルのガソリンエンジンを備えた発電機の出力側に小型ボイラーを接続した装置を準備し、前記弁板をエンジンのリードバルブに取付けて100時間の高速運転を行い、その間ににおける蒸気発生量を測定するとともに、100時間運転後の弁板を取り外し、該弁板の損傷(亀裂など)の発生状況をチェックした。これらの結果を別表に示す。

実施例2

エピコート828 55重量部、エピコート1001

微小な亀裂が認められた。

比較例2

エピコート828 25重量部、エピコート1001
10重量部、エピコート154 10重量部、ハイカーブTBN 1300×9 160重量部とエピコート828
55重量部との反応物及び2-エチル-3-シアノエチル-4-メチルイミダゾール5重量部を用い、両末端にカルボキシル基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体60重量%を含有する硬化性エポキシ樹脂組成物の40重量%メチルエチルケトン溶液を調製し、以下実施例1と同様にしてリードバルブ用弁板を作成し、実装テストを行つた。その結果を別表に示す。

また、この弁板の端面を拡大鏡にて観察したが、亀裂は認められなかつた。

10重量部、エピコート154 10重量部、ハイカーブTBN 1300×9 70重量部とエピコート828
25重量部との反応生成物及び2-エチル-3-シアノエチル-4-メチルイミダゾール5重量部を用い、両末端にカルボキシル基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体40重量%を含有する硬化性エポキシ樹脂組成物の40重量%メチルエチルケトン溶液を調製し、以下実施例1と同様にしてリードバルブ用弁板を作成し、実装テストを行つた。その結果を別表に示す。

また、この弁板の端面を拡大鏡にて観察したが、亀裂は認められなかつた。

比較例1

実施例1において、エピコート828の量を80重量部に変え、かつ両末端にカルボキシル基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体を用いないこと以外は、実施例1と全く同様にしてリードバルブ用弁板を作成し、実装テストを行つた。その結果を別表に示す。

また、弁板の端面を拡大鏡にて観察したところ、

| 弁板の損傷 (弁板形状 (エンジン) (重量)) | 小亀裂多 少 | | | | |
|-----------------------------------|-----------|------|------|------|------|
| | 少 | 少 | 少 | 少 | 少 |
| 蒸気発生量 (エンジン) (重量) | 99 | 100 | 98 | 75 | |
| リソックス樹脂中 ハイカーブTBN含量 (重量%) | 0 | 10 | 40 | 60 | |
| | 比較例1 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例2 | 比較例2 |

(注) 蒸気発生量: 実施例1の蒸気発生量を100として換算した値である。

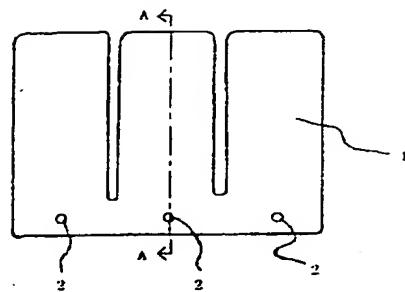
この表から明らかのように、本発明のリードバルブ用弁板は蒸気発生量が大きく、かつ使用耐久性に優れていることが分かる。

なお、蒸気発生量が大きいことは、エンジンの効率が大であることを意味し、エンジンの高速運転における弁板の追従性が優れていることを意味している。

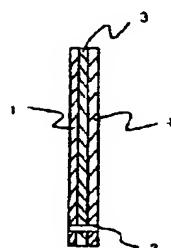
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のリードバルブ用弁板の1例の平面図、第2図は第1図におけるA-A線断面図の1例であり、図中符号1はリードバルブ用弁板、2は固定用開口部、3は炭素繊維を一方向に配列したシート部及び4は炭素繊維平織織物シート部である。

特許出願人 ソマール株式会社
代理人 阿形明



第 1 図



第 2 図

平成 3. 1. 08 発行

手 続 業 正 善

平成 2 年 9 月 11 日

特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
平 3. 1. 8 発行

昭和 60 年特許願第 274431 号 (特開昭
62-134257 号, 昭和 62 年 6 月 17 日
発行 公開特許公報 62-1343 号掲載) につ
いては特許法第 17 条の 2 の規定による補正があつ
たので下記のとおり掲載する。 2 (4)

| Int. C.I. | 識別 記号 | 庁内整理番号 |
|------------|----------|---------|
| B32B 27/12 | | 6701-4P |
| C08L 63/00 | NJQ | 8416-4J |
| F02B 25/20 | | 7114-3G |

特許庁長官 植松 錠 賢

1. 事件の表示

昭和 60 年特許願第 274431 号

2. 発明の名称

リードバルブ用弁板

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都中央区銀座四丁目 11 番 2 号

ソマール株式会社

代表者 吉浦 男

4. 代理人

東京都港区新橋 2 丁目 2 番 2 号 川志満・邦信ビル 8 段
(7182)弁理士 阿形 明

電話 (591) 9910番

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の間



8. 補正の内容

(1) 明細書第 2 ページ下から 6 行目の「この機
械強化プラスチック製」を「この機械強化プラス
チック製」に訂正します。

(2) 同第 6 ページ下から 6 行目の「硬化剤が用
いられるこれらの」を「硬化剤が用いられる。こ
れらの」に訂正します。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.